

## (12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年1月23日 (23.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/006361 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B82B 1/00.  
3/00, C01B 31/02, B01J 32/00, 21/18

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07160

(22) 国際出願日: 2002年7月15日 (15.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-214335 2001年7月13日 (13.07.2001) JP

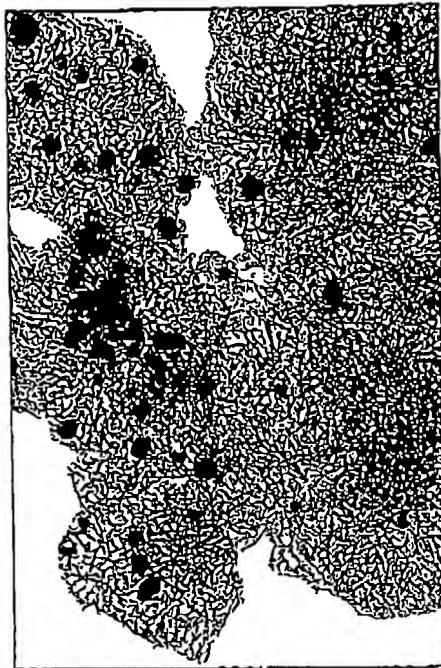
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 科学技術  
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY

CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市  
本町四丁目 1番 8号 Saitama (JP). 日本電気株式会社  
(NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都港  
区芝五丁目 7番 1号 Tokyo (JP). 財団法人産業創造  
研究所 (INSTITUTE OF RESEARCH AND INNOVA-  
TION) [JP/JP]; 〒113-0034 東京都文京区湯島一丁目  
6番 8号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 湯田坂 雅  
子 (YUDASAKA,Masako) [JP/JP]; 〒300-2635 茨城  
県つくば市東光台 2-8-3 Ibaraki (JP). 飯島 澄  
男 (MIMURA,Sumio) [JP/JP]; 〒468-0011 愛知県名古  
屋市天白区平針 1-1 110-4 O 2 Aichi (JP). 小  
瀬 文夫 (KOKAI,Fumio) [JP/JP]; 〒305-0045 茨城県  
[続表有]

(54) Title: CARBON NANO-HORN AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: カーボンナノホーンとその製造方法



(57) Abstract: A carbon nano-horn, characterized in that it has a particu-  
late material comprising an atom other than carbon carried around or inside  
the carbon nano-horn.

(57) 要約:

WO 03/006361 A1

カーボンナノホーンの周辺あるいは内部に、炭素以外の原子を含む  
粒状物質を担持させる。

WO 03/006361 A1



つくば市 梅園 2-1 4-27 Ibaraki (JP). 高橋 邦充  
(TAKAHASHI,Kunimitsu) [JP/JP]; 〒278-0051 千葉  
県 野田市 七光台 344-1 Chiba (JP). 稲屋 大介  
(KASUYA,Daisuke) [JP/JP]; 〒277-0843 千葉県 柏市  
明原 1-7-25-9 O 3 Chiba (JP).

(74) 代理人: 池田 延保, 外(IKEDA,Noriyasu et al.); 〒  
105-0003 東京都 港区 西新橋 1丁目 4番 10号 第三  
森ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, KR, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイドスノート」を参照。

## 明 細 書

## カーボンナノホーンとその製造方法

## 技術分野

本発明は、カーボンナノチューブにおいて径の大きい部分と小さい部分に挟まれた円錐あるいは円錐台状の領域が主たる構造、即ちカーボンナノホーンに関する。特に、本発明は、カーボンナノホーンの構成要素及びその製造方法に関する。

## 背景技術

近年、ナノメートルスケールの微細構造を有する炭素物質が注目を浴びている。カーボンナノチューブ、フラーレン、ナノカプセルといったこの種の炭素物質は、電子材料、触媒、光材料等への応用が期待されている。

カーボンナノチューブ及びフラーレンでは、その主たる構成元素の炭素に異種元素を担持した構造が知られている。このような構造を有することにより、カーボンナノチューブやフラーレンの化学的性質や物性に、様々な多様性を発現させることが可能となり、その結果、様々な分野への応用が考えられるようになった。

しかし、カーボンナノホーンでは、まだ、そのような異種元素を担持した構造や、その製法は見つかっていなかった。そのため、カーボンナノホーンの化学的性質や物性の多様性は限定されていた。その結果、応用可能な分野が限られていた。

このような状況に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、多様な化学的性質や物性を具備し得るカーボンナノホーンの構造及びその製造方法を提供することである。

## 発明の開示

本発明では、カーボンナノホーンにおいて、その構成要素として異種元素の粒子をカーボンナノホーンの周辺あるいは内部に担持したカーボンナノホーンの製造技術を提供する。異種元素を含む炭素にエネルギーを注入して、異種元素と炭素を蒸発させる金属、半導体担持カーボンナノホーンの製造技術を提供する。異種元素は金属、半導体、あるいはそれらの炭化物であり、かつその一種類あるいは複数種

WO 03/006361

PCT/JP02/07160

類である。

即ち、本発明は、炭素以外の原子を含む粒状物質をカーボンナノホーンの周辺あるいは内部に担持したことを特徴とするカーボンナノホーンを提供する。

このようなカーボンナノホーンによれば、担持した粒状物質に応じて異なる化学的性質及び物性を有することが可能となり、カーボンナノホーンの応用範囲を拡大することができる。ここでいう粒状物質は、例えば、金属、合金、半導体、及びこれらの炭化物といった物質である。これらの物質のうちの一種類であっても複数種類であってもよい。特に、粒状物質の大きさを1～50nmとすると、顕著な化学的性質や物性を有するカーボンナノホーンとなる。また、特に、触媒作用を有する粒状物質を用いる場合、このカーボンナノホーンは触媒を微小空間に効率よく配置する手段として用いることができる。

また、本発明は次のようなカーボンナノホーンの製造方法を提供する。即ち、炭素以外の物質をその構成原子に含む粒状物質及び炭素の混合物にエネルギーを注入し、粒状物質と炭素とを蒸発させることにより、粒状物質を担持したカーボンナノホーンを製造することを特徴とするカーボンナノホーン製造方法である。粒状物質は、金属、合金、半導体、及びこれらの炭化物からなる群から選ばれた少なくとも一種類の物質を含んでいることとしてよい。触媒作用を有する粒状物質を用いれば、微小空間に触媒を効率よく分散して配置する方法として利用することができる。エネルギーの注入は不活性ガス雰囲気にて行われることとしてよい。エネルギーの注入方法の一例としてはレーザー光の照射がある。

このようにして、異種元素がカーボンナノホーンに担持することにより、カーボンナノホーンの化学的性質や物性の多様性が拡大する。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、透過電子顕微鏡で観測した白金微粒子を担持したカーボンナノホーンを示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態であるカーボンナノホーンの製造方法について説明する。

WO 03/006361

PCT/JP02/07160

(1) カーボンナノホーンに担持させる粒状物質を含むグラファイトターゲットを用意する。ここで利用できる粒状物質として、白金族金属、遷移金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属がある。または、これらの金属の合金、金属炭化物を含有させることもできる。更には、カルコゲナイト元素、半導体を含有させることもできる。これらの粒状物質は単一の種類に限らず、複数の組み合わせであっても良い。

グラファイトターゲット中の粒状物質の含有量を増やせば、カーボンナノホーンにて担持される粒状物質の量は増加する。逆に、グラファイトターゲット中の粒状物質の含有量を減らせば、カーボンナノホーンにて担持される元素の量は減少する。

(2) 用意したグラファイトターゲットを不活性ガス雰囲気中に置く。ここで不活性ガスとしてはアルゴン、窒素、ヘリウム、ネオン等が利用できる。

(3) グラファイトターゲットに対してエネルギーを注入する。代表的な方法としてはレーザー光による注入がある。

尚、エネルギー注入は、雰囲気の減圧下であっても加圧下であってもカーボンナノホーンを生成することができるが、減圧下で行なうと粒状物質を小さくすることができます。粒状物質が小さい方がカーボンナノホーンの化学的性質や物性の変化は顕著となる。具体的には、粒状物質の大きさを1～50 nmとしたとき、顕著な化学的性質や物性を有するカーボンナノホーンを製造することが容易となる。

(4) カーボンナノホーンが形成される。

以上の方法はカーボンナノホーンの構造に関わらず適用できる。即ち、单層、多層、松毬（かさ）状といったカーボンナノホーンの構造全てに適用できる。

また、磁性体を粒状物質として担持させたカーボンナノホーンは、磁場を作用させることで任意の操作を行うことができる。磁場を作用させた操作は、カーボンナノホーン以外のカーボンナノチューブ、フラーレンにおいてもカーボンナノホーンと同様に操作することができることはいうまでもない。

次に実施例を用いて本発明を更に詳しく説明する。

（第1の実施例）圧力 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  (760 Torr)、室温、のアルゴンガス雰囲気中で、白金を1 atm%を含有したグラファイトターゲットに、4 kWのCO<sub>2</sub>レーザー光をパルス幅500 ms、10 Hzにて照射すると、第1図

WO 03/006361

PCT/JP02/07160

のように白金微粒子を担持したカーボンナノホーンが形成されることが透過電子顕微鏡観察で明らかになった。生成物は黒色粉末で、白金微粒子の直径はおよそ5 nmであった。この場合の収率は75w%以上、純度は約90%であった。

(第2の実施例) 圧力 $1.013 \times 10^5$ Pa (760 Torr)、室温、のアルゴンガス雰囲気中で、ガドリニウムを1atm%を含有したグラファイトターゲットに、4kWのCO<sub>2</sub>レーザー光をパルス幅500ms、10Hzにて連続的に照射すると、ガドリニウム微粒子を担持した単層カーボンナノホーンが形成された。ガドリニウム微粒子の直径はおよそ5~10nmであった。この場合も収率は75w%以上、純度は約90%であった。このガドリニウム担持カーボンナノホーンは磁場により所望の場所にマニピュレート(操作、搬送)できた。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、異種元素を含む粒状物質がカーボンナノホーンの一部を担持することにより、カーボンナノホーンの化学的性質や物性の多様性が拡大することができる。

また、本発明によれば、担持する粒状物質が触媒になる場合、微小な空間に効率よく触媒を配置することが可能になり、カーボンナノホーンの応用範囲を拡大することができる。

WO 03/006361

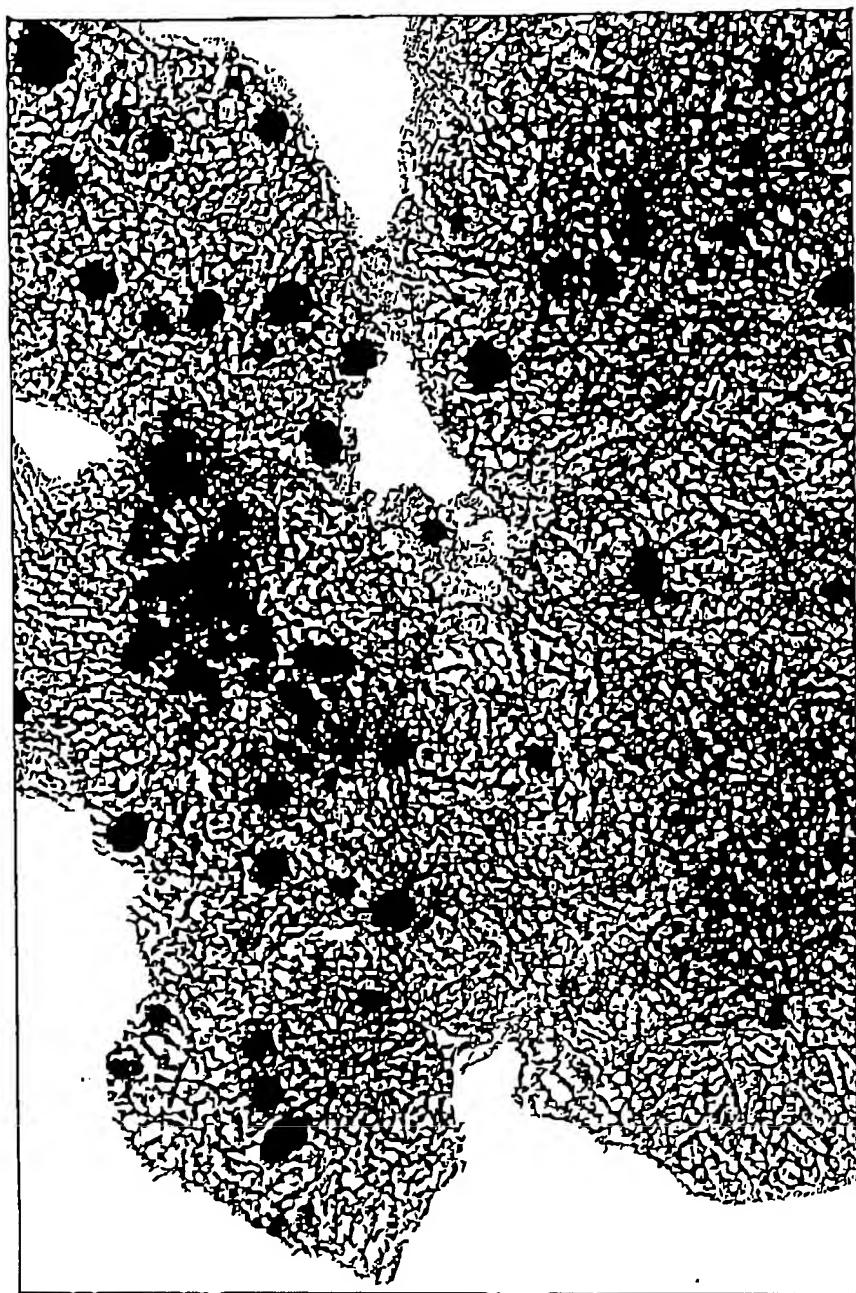
PCT/JP02/07160

## 請求の範囲

1. カーボンナノホーンにおいて、炭素以外の原子を含む粒状物質をカーボンナノホーンの周辺あるいは内部に担持したことを特徴とするカーボンナノホーン。
2. 請求の範囲第1項に記載のカーボンナノホーンにおいて、前記粒状物質は、金属、合金、半導体、及びこれらの炭化物からなる群から選ばれた少なくとも一種類の物質を含んでいることを特徴とするカーボンナノホーン。
3. 請求の範囲第1項に記載のカーボンナノホーンにおいて、前記粒状物質の大きさは、1～50 nmであることを特徴とするカーボンナノホーン。
4. 請求の範囲第1項に記載のカーボンナノホーンにおいて、前記粒状物質は触媒作用を有することを特徴とするカーボンナノホーン。
5. カーボンナノホーンの製造方法において、炭素以外の物質をその構成原子に含む粒状物質及び炭素の混合物にエネルギーを注入し、前記粒状物質と炭素とを蒸発させることにより、前記粒状物質を担持したカーボンナノホーンを製造することを特徴とするカーボンナノホーン製造方法。
6. 請求の範囲第5項に記載のカーボンナノホーン製造方法において、前記粒状物質は、金属、合金、半導体、及びこれらの炭化物からなる群から選ばれた少なくとも一種類の物質を含んでいることを特徴とするカーボンナノホーン製造方法。
7. 請求の範囲第5項に記載のカーボンナノホーン製造方法において、前記粒状物質の大きさは、1～50 nmであることを特徴とするカーボンナノホーン製造方法。
8. 請求の範囲第5項に記載のカーボンナノホーン製造方法において、前記粒状物質は触媒作用を有することを特徴とするカーボンナノホーン製造方法。
9. 請求の範囲第5項に記載のカーボンナノホーン製造方法において、前記エネルギーの注入は、不活性ガス雰囲気にて行われることを特徴とするカーボンナノホーン製造方法。
10. 請求の範囲第5項に記載のカーボンナノホーン製造方法において、前記エネルギーの注入は、レーザー光の照射にてなされることを特徴とするカーボンナノホーン製造方法。

WO 03/006361

PCT/JP02/07160



第1図

1/1

差替え用紙(規則26)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07160

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B82B1/00, B82B3/00, C01B31/02, B01J32/00, B01J21/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B82B1/00, B82B3/00, C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Web of Science, [carbon AND horn\*], [nano AND horn\*]

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-64004 A (Japan Science and Technology Corp. et al.), 13 March, 2001 (13.03.01), Full text (Family: none)	1-10
Y	JP 2001-39706 A (Futaba Corp.), 13 February, 2001 (13.02.01), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0021], [0023] (Family: none)	1-10
Y	S. IIJIMA et al., "Chemical Physics Letters", Vol. 309, Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1999, pages 165 to 170 *the whole document*	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"B"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 07 August, 2002 (07.08.02)	Date of mailing of the international search report 20 August, 2002 (20.08.02)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Faxsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07160

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>Y. SAITO et al., "Journal of Applied Physics", Vol.80(5), Woodbury: American Institute of Physics, 1996, pages 3062 to 3067            *page 3062, column 2, lines 6 to 22; Figs. 3(a), 4;            page 3064, column 1, line 22 to column 2, line 4;            Fig. 5*</p>	1-10
Y	<p>T. Guo et al., "Chemical Physics Letters", Vol.243, Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1995, pages 49 to 54            *section 2, 'Experimental'; section 4, 'Growth model'*</p>	1-10

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/07160

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' B82B1/00 B82B3/00  
 C01B31/02  
 B01J32/00 B01J21/18

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))  
 Int. Cl' B82B1/00 B82B3/00  
 C01B31/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)  
 Web of Science, [carbon AND horn\*], [nano AND horn\*]

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-64004 A (科学技術振興事業団 外2名) 2001. 03. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2001-39706 A (双葉電子工業株式会社) 2001. 02. 13, 請求項1~3, [0021]段落, [0023]段落 (ファミリーなし)	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑惑を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
07.08.02

国際調査報告の発送日  
2002.08.02

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員) 岩本 力  
 2M 3154

電話番号 03-3581-1101 内線 6480

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO2/07160
C(統合)		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	S. Iijima et al., 'Chemical Physics Letters', Vol. 309, Amsterdam:Elsevier Science B.V., 1999, p. 165-170 *the whole document*	1-10
Y	Y. Saito et al., 'Journal of Applied Physics', Vol. 80(5), Woodbury:American Institute of Physics, 1996, p. 3062-3067 *p. 3062, col. 2, lines6-22, Fig. 3(a), Fig. 4, p. 3064, col. 1, line22-col. 2, line4, Fig. 5*	1-10
Y	T. Guo et al., 'Chemical Physics Letters', Vol. 243, Amsterdam:Elsevier Science B.V., 1995, p. 49-54 *section2' Experimental', section4' Growth model'*	1-10